

# CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE MATERIALES COMPUESTOS SOLIDIFICADOS DIRECCIONALMENTE

## MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF DIRECTIONALLY SOLIDIFIED COMPOSITES

**A.E. Ares<sup>1,2,\*</sup>, C.E. Schvezov<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> CONICET.

<sup>2</sup> Programa de Materiales, Molización y Metrología, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones. Félix de Azara 1552. 3300 Posadas-Misiones.

*e-mail: aares@fceqyn.unam.edu.ar*

*Recibido: 15/12/12 - Aprobado: 02/08/13*

Los compuestos de matriz metálica (MMCs) reforzados con partículas cerámicas ofrecen una alta resistencia y módulo de elasticidad, así como también buenas propiedades a alta temperatura comparadas con las de los materiales convencionales. Las funciones que tiene un material de refuerzo en los MMCs son las siguientes: soportar las tensiones que se ejercen sobre el compuesto, aumentar las características mecánicas de la matriz, su dureza y resistencia al desgaste (sobre todo en el caso del refuerzo con partículas), mitigar los fallos de estas características con el aumento de la temperatura, frenar o detener la propagación de grietas a través del compuesto y el desarrollo de las fisuras. En el presente trabajo se analizan las fases presentes en los compuestos de matriz Zn-Al, reforzados con partículas de SiC y solidificados direccionalmente. Se observa la distribución del reforzante y la interacción de las partículas de SiC con la matriz de Zn-Al. La caracterización de la microestructura resultante se realiza mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

**Palabras Claves:** Solidificación unidireccional, materiales compuestos, transición-columnar a equiaxial.

The metal matrix composites (MMCs) reinforced with ceramic particles offers high strength and elastic modulus as well as good high temperature properties compared to conventional materials. Functions which has a reinforcing material in the MMCs are: withstand the stresses exerted on the compound, increase the mechanical properties of the matrix, particularly its hardness and wear resistance (especially in the case of reinforcement particles), mitigate the failures of these characteristics with increasing temperature, slow or halt the spread of cracks through the composite and the development of fissures. In this paper we analyze the phases present in the compounds of Zn-Al matrix reinforced with SiC particles and directionally solidified. The distribution of the reinforcing and interaction of SiC particles with the Zn-Al matrix is observed. The characterization of the resulting microstructure is made using X-ray diffraction (XRD), optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM).

**Key Words:** One-directional solidification, composite materials, columnar-to-equiaxed transition.

### I. INTRODUCCIÓN

El compuestos de matriz metálica (MCMM) reforzado con partículas duras tienen un comportamiento de desgaste muy bueno en comparación con las aleaciones no reforzadas, aluminio, latón y algunos aceros de baja aleación, en particular cuando se considera la relación de resistencia / peso [1]. Los compuestos obtenidos por solidificación de aleaciones han hecho notables progresos en su desarrollo y aplicación en las industrias automotriz y aeroespacial en las últimas décadas. Entre ellos, la aplicación más corriente es la de Zinc y Aluminio. Es interesante establecer relaciones entre los parámetros térmicos y las estructuras de solidificación, para la estructura de solidificación se abarcan aspectos morfológicos de los diferentes tipos de granos (columnar o equiaxial) y la estructura dendrítica (primaria, secundaria o terciaria)

siguiendo la distribución y el estado de agregación de las segundas fases de refuerzo (SiC).

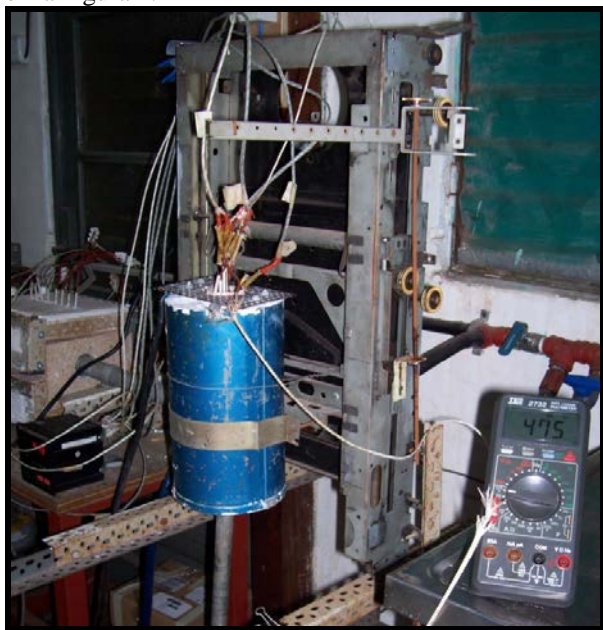
La interacción entre los parámetros que intervienen en la transición columnar a equiaxial (TCE) ha ganado mucha atención en los últimos cincuenta años con el fin de comprender la estructura de fundición formada en los lingotes y optimizar la práctica industrial [2-14].

El presente trabajo está centrado en el estudio del efecto de la extracción de calor direccional en la distribución de SiC en el material compuesto de matriz de aluminio y en la posición de la transición columnar - a - equiaxial (TCE) en las muestras solidificadas direccionalmente de matriz ZA-27 reforzada con partículas cerámicas de carburo de silicio (SiC), determinando los siguientes parámetros: velocidades de enfriamiento, gradientes de temperatura, y velocidades de las interfases sobre la microestructura de

solidificación. Los resultados experimentales incluyen el tamaño de grano y la distribución de partículas como una función de las condiciones de solidificación impuestas.

## II. MÉTODOS

La solidificación de los materiales compuestos se realizó en un horno de solidificación direccional que consta de una unidad de calentamiento y de sistemas de control y de adquisición de temperaturas, al que se le añadió un sistema de extracción calórica direccional. Una foto del dispositivo experimental se puede observar en la Figura 1.



**Figura 1.** Esquema del dispositivo experimental.

Luego de la solidificación direccional se seccionaron las probetas en la dirección longitudinal, se desbastaron con lijas de diferentes granulometrías y se atacaron químicamente con una solución conteniendo ácido crómico (50 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 4 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en 100 mL de agua). El tamaño de grano promedio y la fracción en volumen fueron determinados de acuerdo con las normas ASTM E 112-88 y ASTM E 562-89 [19, 20]. El tamaño, volumen y número de partículas en las tres dimensiones fueron determinados utilizando la modificación del Saltykov del método de Johnson [21]. La determinación del número de partículas La determinación del número de partículas por medio del método de la rejilla consiste en realizar la división de una sección en 64 cuadrados de 20 x 20 mm distribuidos uniformemente. El número de repeticiones en cada caso asegura una distribución representativa en cada muestra. La distribución del volumen de partículas se obtuvo utilizando la norma estándar ASTM E562-89. La determinación de la densidad de los tamaños promedios de partículas se encontró mediante la cuantificación de las repeticiones del tamaño de las partículas diferentes en la red utilizada. Se obtuvo un promedio de la

distribución de los tamaños. El rango del tamaño de partículas es entre 1,56  $\mu\text{m}$  y 20,79  $\mu\text{m}$ .

La microestructura se analizó mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM). La distribución de los elementos de la microestructura se determinó utilizando EDXA. El sistema Rigaku X-ray diffraction (XRD) (Rigaku MSC, the Woodlands, TX) fue utilizado para el análisis XRD de las aleaciones y los materiales compuestos.

## III. RESULTADOS

### Transición Columnar a Equiaxial

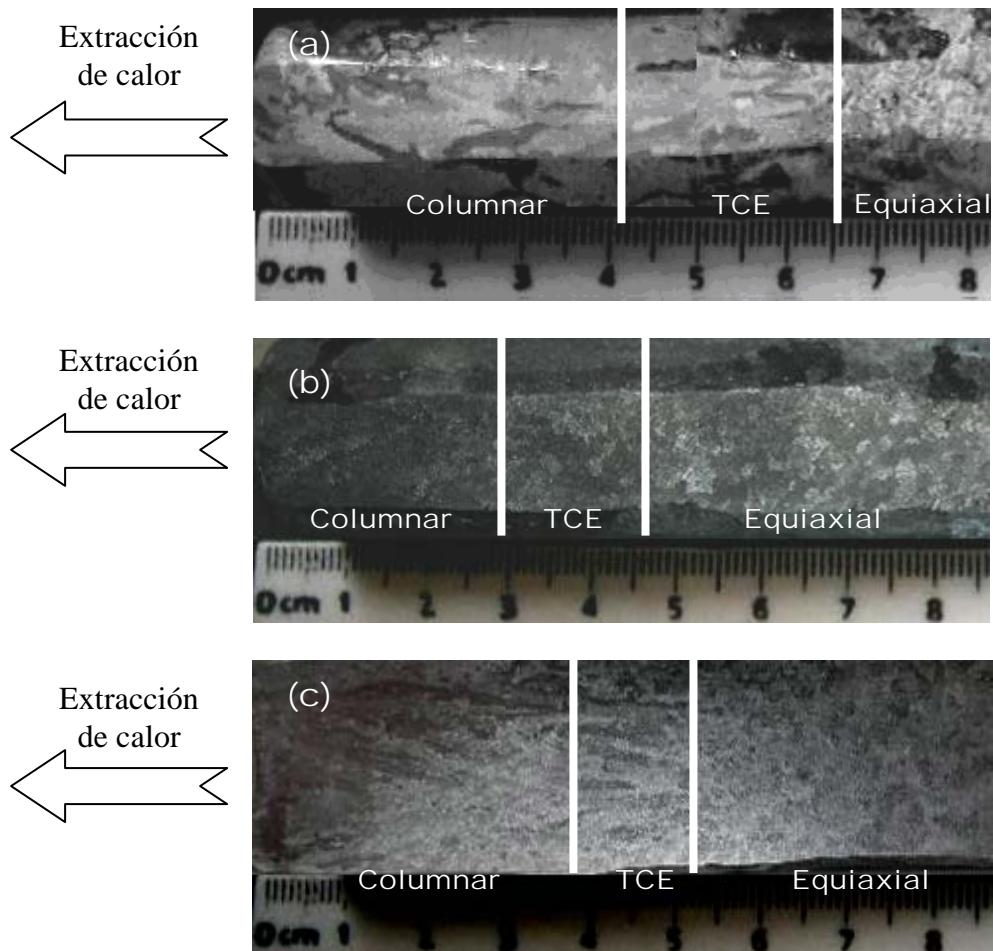
Se realizaron un total de 8 experiencias de solidificación direccional. El rango de composiciones y velocidades de enfriamiento se indica en la Tabla 1. Una macroestructura típica de la transición se muestra en la Figura 2 para: (a) ZA27+5vol% SiC, (b) ZA27+8vol% SiC y (c) ZA27+16vol% SiC.

Como fue reportado previamente para los sistemas de aleaciones [7-9, 13, 14], la transición no se produce en una línea, mostrando zonas donde los granos equiaxiales coexisten con los granos columnares. El tamaño de la zona de la TCE queda delimitado por las posiciones mínima ( $\text{TCE}_{\text{Min.}}$ ) y máxima ( $\text{TCE}_{\text{Max.}}$ ). También, no se encontró efecto del set de termocuplas en la transición, ya sea actuando como sitios de nucleación o cambiando la estructura de solidificación.

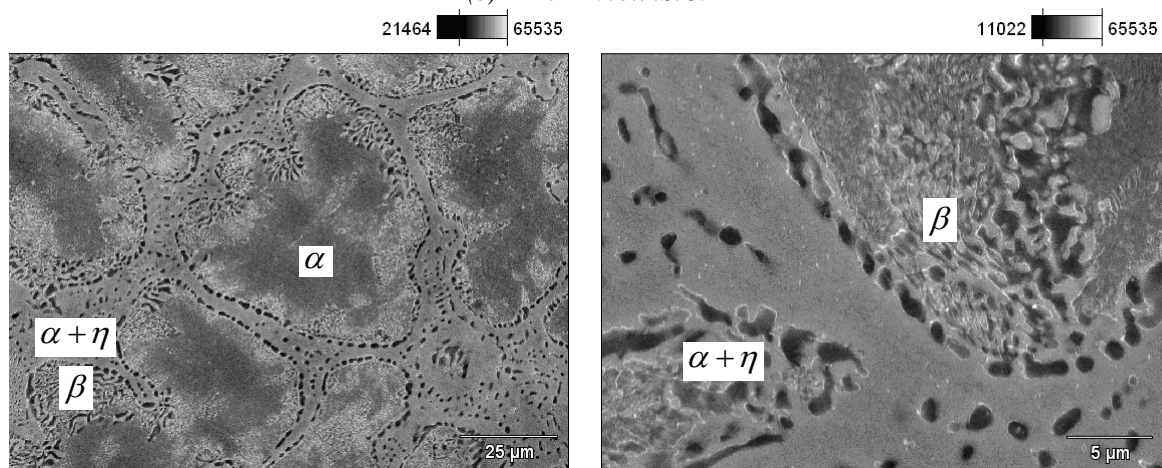
### Microestructura de Solidificación

La microestructura de solidificación de la aleación Zn-27%Al (ZA27) sin un elemento aleante (Figura 3) presenta una estructura dendrítica consistente en dendritas primarias ricas en aluminio. El eutectoide está formado a partir de dendritas y el peritético se forma a partir de la transformación a 548 K, siguiendo el diagrama de fases Zn-Al formado en la etapa final de la solidificación. Este eutectoide tiene una estructura típica en forma de placas de láminas de  $\alpha$  y  $\eta$  fases, observándose una estructura fina de eutéctico. Con la adición de silicio en la aleación, las mismas fases y microestructuras existen al igual en la aleación ZA27 sin la presencia de elementos aleantes.

El silicio aparece en la microestructura en dos formas: en solución y como precipitado [13]. La Figura 4 (a) muestra la matriz con precipitados de silicio y con partículas de SiC, respectivamente. Los precipitados aparecen mayoritariamente en los centros de las dendritas, como se muestra en la Figure 4 (a), que es una indicación de que los precipitados se forman en el líquido y que los granos posiblemente nuclean sobre los mismos. Sin embargo, las partículas aparecen mayoritariamente en las regiones interdendríticas en forma opuesta a los precipitados de Silicio, como se muestra en la Figura 4 (d).

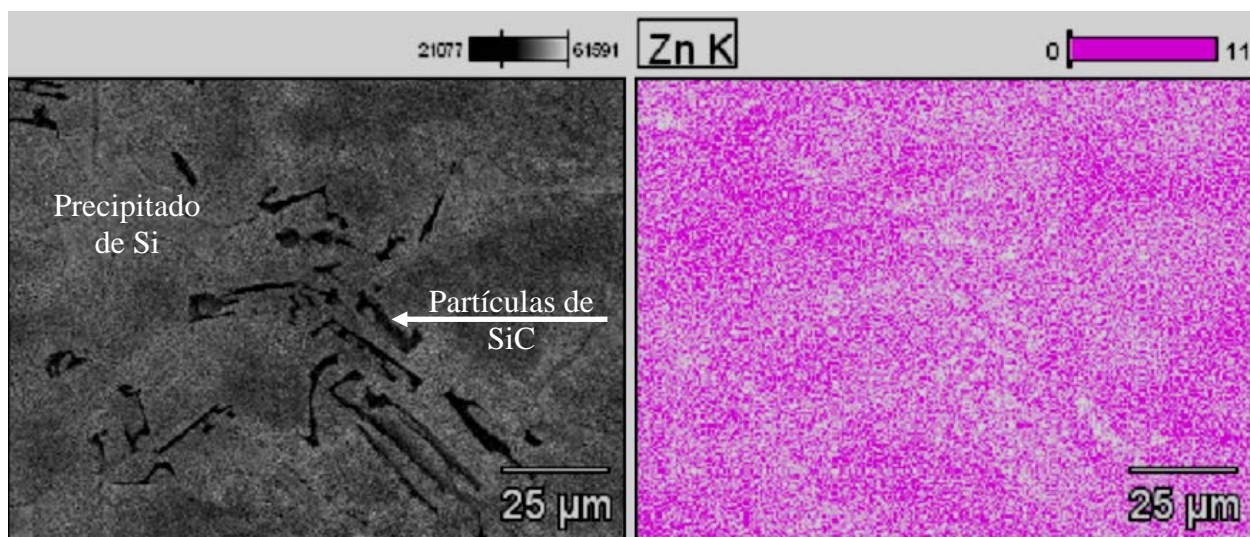


**Figura 2.** La TCE para tres compuestos diferentes. (a) ZA27+5vol%SiC. (b) ZA27+8vol%SiC. (c) ZA27+16vol%SiC.

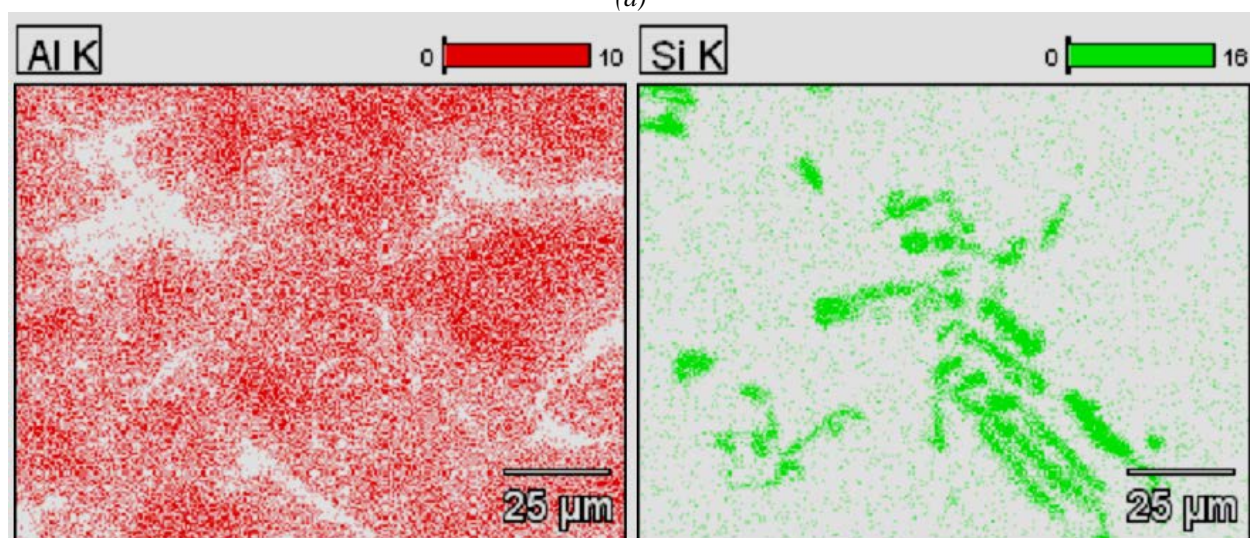


**Figura 3.** Microestructura de la aleación Zn-27wt.%Al (ZA27). El eutectoide  $\alpha + \eta$  está formado por dendritas  $\alpha$  y por el peritético  $\beta$  siguiendo una transformación a 548 K, de acuerdo al diagrama de fase Zn-Al.

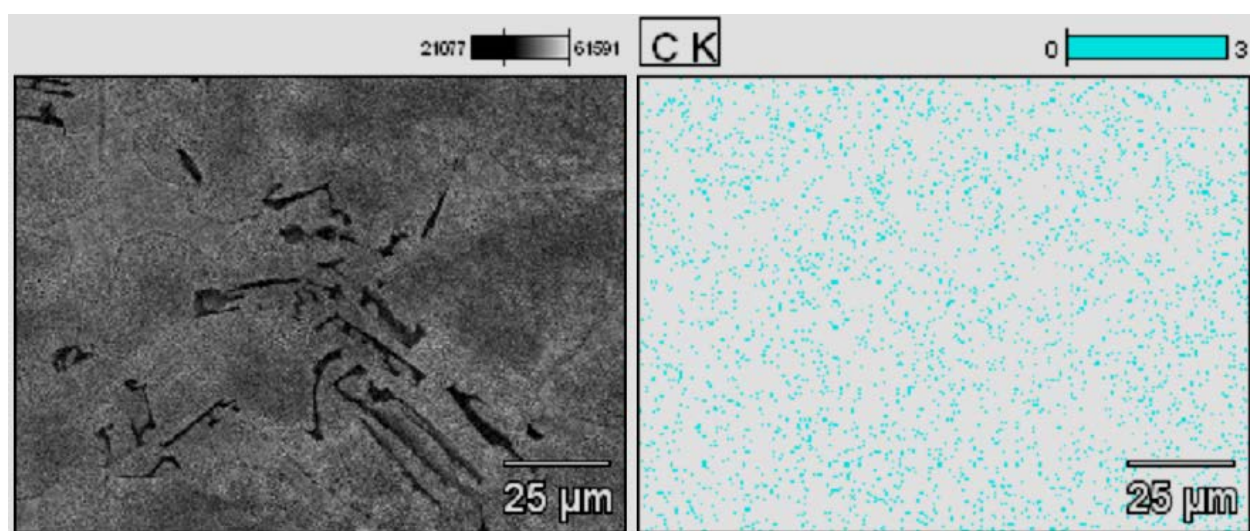




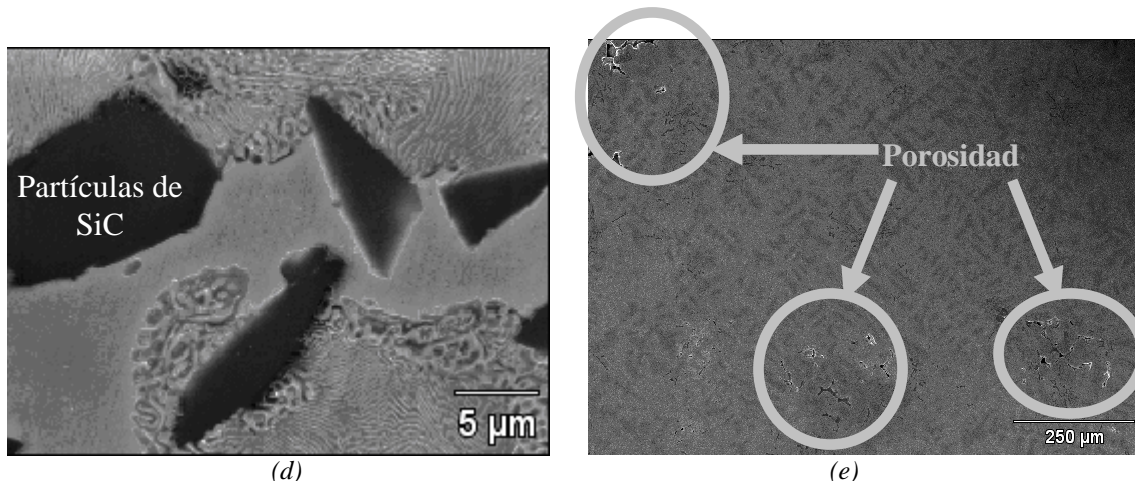
(a)



(b)



(c)



**Figura 4.** Microestructura del compuesto ZA27+5vol%SiC mostrando la distribución de elementos, precipitados y partículas de SiC.

Las partículas de Carburo de Silicio se distinguen claramente de los precipitados debido a: 1) los precipitados tienen un color gris claro, mientras que las partículas tienen un color gris oscuro; 2) los precipitados tienen contornos irregulares, mientras que las partículas tienen esquinas angulosas. Algún grado de porosidad se encuentra presente en las probetas, el cual se incrementa desde la base hacia la parte superior de la fundición, siguiendo el incremento en número de partículas de SiC (Figura 4 (e)).

La distribución de partículas a lo largo de las muestras no es uniforme, lo que puede verse en la Figura 5. En este caso se muestran tres distribuciones correspondientes a las zonas columnar, transición columnar a equiaxial y equiaxial. Las observaciones generales, que son independientes de la naturaleza de las partículas y de la fracción de volumen, son; una mayor densidad de las partículas más pequeñas en la zona columnar, una distribución más monótona decreciente con un número mayor de partículas más grandes en la zona equiaxial, y finalmente, una distribución más uniforme de las partículas en la zona equiaxial con un número más constante de partículas para cada tamaño. Esto muestra, que como era de esperar, que las partículas más grandes tienden a flotar, sin embargo, en un grado que no es significativo según lo estimado. Esto podría atribuirse al mismo proceso de solidificación. La probabilidad de flotación se espera que se limite al período de solidificación columnar cuando la masa fundida es completamente un fluido, tan pronto como se inicia la transición, hay dos efectos que disminuyen el grado de flotación; el primero está asociado a los granos equiaxiales que casi homogéneamente comienzan a solidificar en la medida del avance rápido del frente liquidus como fue mostrado antes, y segundo, el aumento de la viscosidad del fluido (y también la viscosidad efectiva) debido a la baja temperatura de la masa fundida. Ambas condiciones producen una menor movilidad de la partícula y una reducción de la viscosidad en el estado fundido debido a la presencia de los granos equiaxiales.

El efecto de la presencia de partículas cerámicas foráneas en las aleaciones se puede ver en el análisis de la distribución del tamaño de grano a lo largo de las probetas mostradas en la Figura 6, que se corresponden con el tamaño de grano en función de la posición en la probeta, a lo largo de la dirección de solidificación, incluyendo las tres zonas, columnar, TCE y equiaxial. En el caso de los granos columnares la dimensión mostrada es el ancho de los mismos, que se mide en forma perpendicular a la dirección de solidificación.

Las distribuciones de tamaño mostrada corresponde a la aleación Zn 27wt.%Al, Y la misma aleación con partículas 16% en volumen de partículas de SiC. La primera observación que se hace es que la adición de partículas en todos los casos causa una reducción en el tamaño de grano en las tres zonas. El grado de reducción depende de la zona, la densidad de la partícula y la naturaleza de la misma. Además, hay un cambio de comportamiento en la zona de TCE. Centrándose en la zona columnar, se observa que las partículas de SiC producen una reducción en el ancho columnar, que aumenta con el volumen de la partícula produciendo una disminución de entre 2 y 3 veces en el ancho. Este efecto es independiente de la cantidad de partículas adicionadas.

Durante la transición el tamaño de los granos equiaxiales es siempre menor que el ancho de la columna, como se observó en otras aleaciones [13, 14]. Además, como en la mayoría de los casos, hay un aumento de tamaño después de la transición hasta que un tamaño máximo es alcanzado y normalmente el tamaño podría ligeramente disminuir de nuevo hasta el final de la solidificación.

Sin embargo, la adición de partículas produce una estructura más fina que en la zona columnar y el tamaño de grano equiaxial nunca es mayor que el ancho columnar, en comparación con el caso de lo que se observa para la aleación ZA27 en la Figura 6 (a) en donde los granos son tan grandes como 5 mm de

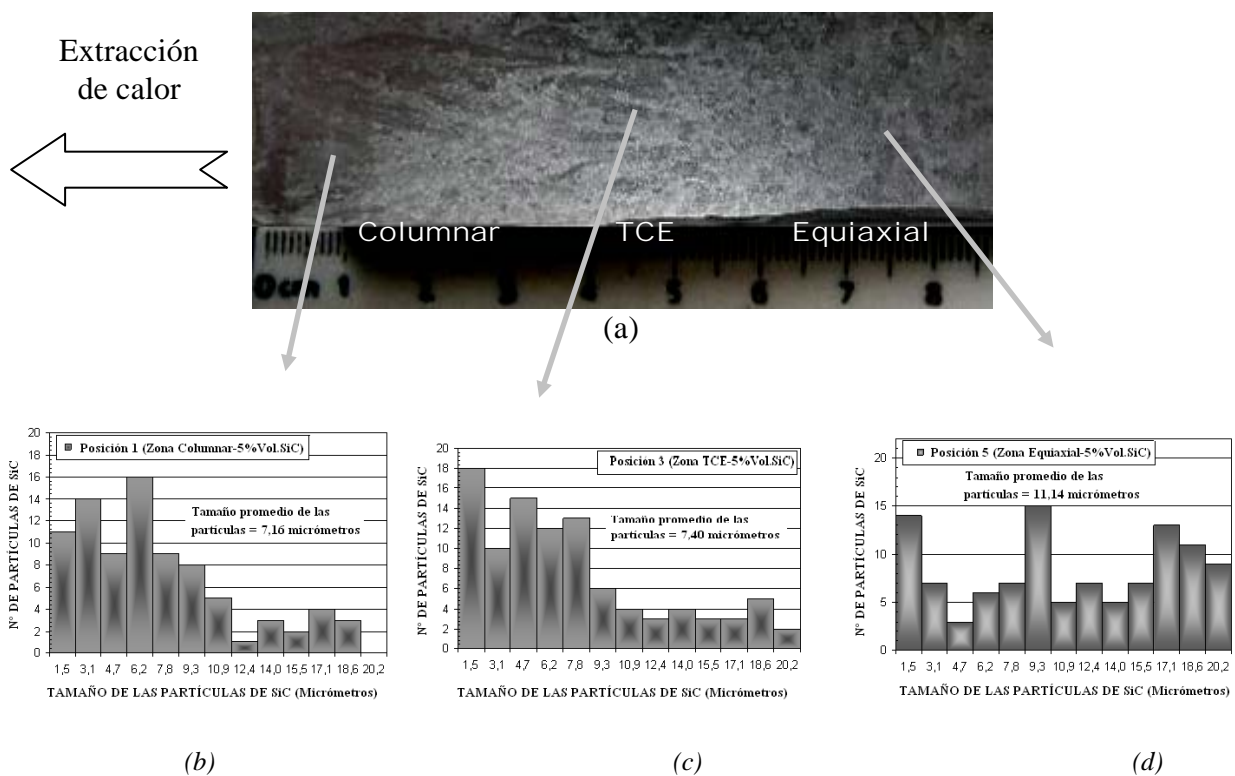


diámetro, mientras que en los compuestos el tamaño rara vez supera 1 mm, independientemente de la fracción en volumen de partícula.

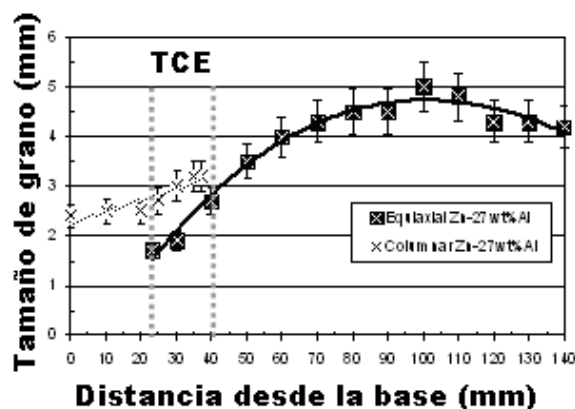
Se observa un gran efecto de la adición de partículas en la microestructura resultante. Este resultado puede ser causado por una serie de efectos relacionados con las condiciones de solidificación particulares durante la nucleación, crecimiento y solidificación que son afectados por las partículas en la luz de los resultados. La estructura más fina causada por la adición de partículas está en concordancia con los resultados obtenidos por Auras y Schvezov [1] y por Lo, SH et al. [22] y contrario a expresado por Karni, N. et. al [23].

Es interesante observar que la velocidad de extracción de calor macroscópico es similar para las 8 experiencias,

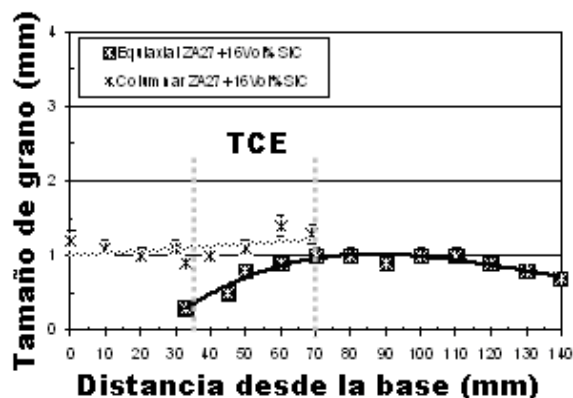
en el momento de la transición el valor de  $Q_{\text{crit}}$  es entre  $1200 \text{ W/m}^2$  y  $3100 \text{ W/m}^2$ . Esto es una indicación de que el efecto de producir una estructura más fina es principalmente local. Una estructura más fina puede ser producida por un agente de nucleación y / o por un sobreenfriamiento más grande. La primera situación es poco probable ya que las partículas de cerámica no promueven la nucleación, debido a que la tensión superficial produce una condición termodinámica desfavorable al aumento de la energía libre. Esto también está apoyado por la observación de que la mayor parte de las partículas aparecen en las regiones interdendríticas y no dentro de los troncos dendríticos, que sería la situación si las partículas actúan como sitios de nucleación para los granos equiaxiales.



**Figura 5.** (a) Micrografía del compuesto ZA27+16vol%SiC. Distribución de partículas en las zonas (b) Columnar, (c) TCE y (d) Equiaxial.



(a)



(b)

**Figura 6.** Tamaño de grano versus distancia desde la base de la probeta. (a) Zn-27wt.%Al. (b) Compuesto.

### Mediciones de temperatura

Las temperaturas en función del tiempo medidas por las termocupas en cada posición de las probetas, se muestran en la Figura 7 para el material compuesto ZA27+3.5wt%Si+1wt%pctCu+16vol%SiC. En dicha figura la termocupla  $T_1$  está en la posición de más abajo y es la primera a la que llega el frente de solidificación y la  $T_5$  se encuentra en la posición de más arriba. En todas las curvas, es posible identificar un período correspondiente al enfriamiento del líquido, un segundo período de solidificación y un periodo final de enfriamiento del sólido hasta la temperatura ambiente.

### Los parámetros de solidificación

A partir de los datos mostrados en la Figura 7, la siguiente información puede ser obtenida; recalentamiento del líquido, velocidad de enfriamiento del líquido, posición de los frentes de solidificación para las temperaturas de solidus y liquidus, el tiempo de solidificación local, la velocidad de ambos frentes de solidificación, la longitud de la zona pastosa y los gradientes de temperatura.

En algunos casos, la cuantificación de estos parámetros es directa como en el caso del sobrecalentamiento del líquido, que es la diferencia entre la temperatura más alta por encima de la línea liquidus (alcanzada por la aleación fundida antes de desconectarse el horno) y la temperatura de liquidus. También, es el caso de la velocidad de enfriamiento, que se calcula como la pendiente de la curva de la temperatura versus tiempo en ambos períodos, el enfriamiento de la aleación líquida y del sólido. El método utilizado para calcular los parámetros de las curvas de temperatura versus tiempo fue reportado antes [7-9, 13, 14].

El cambio en la pendiente medido por la temperatura de licuefacción o el comienzo de la solidificación fue típicamente alrededor de 2,1 K/s y cerca de la temperatura de solidus o al final de la solidificación fue de alrededor de 0,9 K/s. Ambas,  $T_L$  y  $T_S$  se presentan en la Tabla I.

### Velocidad de enfriamiento

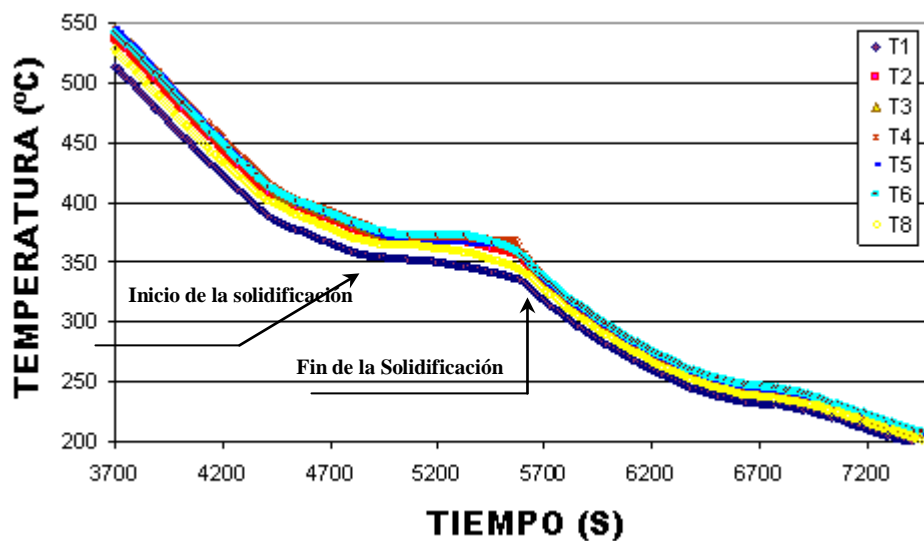
La velocidad de enfriamiento de la aleación líquida se determinó a partir de las curvas de temperatura versus tiempo en cada posición de las termocupas y tomando la pendiente media.

La curva de temperatura versus tiempo para una experiencia se presenta en la Figura 7. Las velocidades de enfriamiento calculadas a partir de estas curvas se detallan en la Tabla I para todas las experiencias, como  $VE_{LIQ}$ . Se obtuvieron velocidades entre los valores 2,0 K/s y 3,5 K/s. La Tabla I también muestra las posiciones de la TCE mínima,  $TCE_{MIN}$ , y máxima,  $TCE_{MAX}$  (cm). Comparando las velocidades de enfriamiento con las distancias que corresponden a la longitud de la zona columnar, se observa que un aumento de la velocidad lleva a un incremento en la longitud de los granos columnares.

Las curvas de temperatura versus tiempo también muestran que la evolución de la temperatura depende de la estructura de granos que se forme. Durante la solidificación de la estructura columnar la temperatura disminuye de forma constante y monótona, por el contrario en la región equiaxial, durante la transición, hay una recalcancia que incrementa levemente la temperatura desde un valor mínimo. El nivel de recalcancia para cada experiencia se presenta en la Tabla I como REC ( $^{\circ}C$ ).

**Tabla I:** Temperatura Liquidus ( $T_L$ ), temperatura Solidus ( $T_S$ ), Velocidad de enfriamiento del líquido ( $V.E_{LIQ.}$ ) y velocidad de enfriamiento del sólido ( $V.E_{SOL.}$ ), posición de TCE mínima ( $TCE_{MIN.}$ ) y máxima ( $TCE_{MAX.}$ ), gradiente crítico ( $G_C$ ) y recalcencia ( $REC.$ ), obtenidos de las curvas de temperatura versus tiempo.

#	Aleación / Compuesto	$T_L$ (K)	$T_S$ (K)	$V.E_{LIQ.}$ (K/s)	$V_{LC}$ (K/s)	$TCE_{MIN}$ (mm)	$TCE_{MAX}$ (mm)	$G_C$ (K/mm)	REC. ( $^{\circ}C$ )
1	Zn-27wt.%Al (ZA27)	778.2	709.7	3.4	1.1	36	86	-0.09	2.4
2	Zn-27wt.%Al (ZA27)	778.2	709.7	2.1	1.5	22	45	0.06	1.1
3	ZA27+5vol% SiC	767.8	710.2	2.9	1.1	25	47	-3.89	2.3
4	ZA27+5vol% SiC	767.8	710.2	3.5	2.5	42	65	-1.52	2.5
5	ZA27+8vol% SiC	762.3	706.7	3.2	1.7	30	47	-1.55	2.9
6	ZA27+8vol% SiC	762.3	706.7	2.4	1.3	20	42	-1.1	3.5
7	ZA27+16vol% SiC	759.1	703.5	3.5	1.9	38	53	-2.49	1.5
8	ZA27+16vol% SiC	759.1	703.5	2.0	1.1	16	42	-1.01	3.0



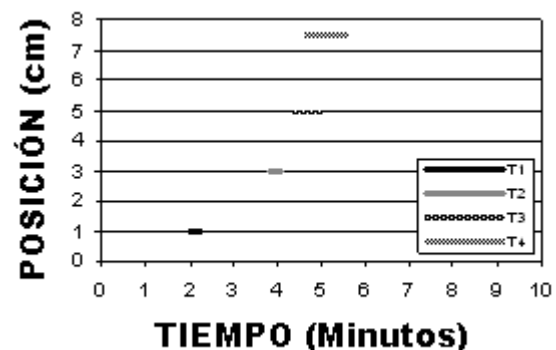
**Figura 7.** Velocidad de enfriamiento correspondiente a ZA27+3.5%Si+1% Cu+16vol%SiC.

### Velocidad de solidificación

La velocidad de solidificación se determinó a partir del tiempo registrado desde el principio hasta el final de la solidificación en cada posición de las termocuplas. La posición de las interfaces para dos experiencias con materiales compuestos se muestra en la Figura 8. Se observa un movimiento uniforme de las interfaces liquidus y solidus, como en el caso de las aleaciones Zn-Al reportado antes [13]. La barra horizontal en cada posición indica el tiempo que tarda la temperatura para pasar de la fase líquida a la solidus es decir, el tiempo de solidificación local versus el tiempo. A partir de este tipo de figuras, ó de la Figura 9, para los mismos experimentos, se pueden calcular fácilmente las velocidades de las interfaces.

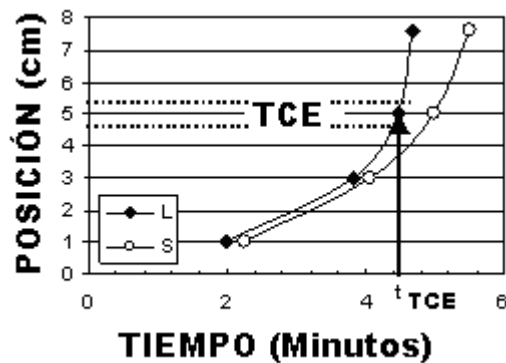
En ambos casos se observa una aceleración del movimiento de la interfase que se vuelve particularmente relevante en la TCE. Por otra parte, se observa que la interfase liquidus se acelera más rápido que la solidus. Los valores numéricos de las

dos velocidades en el momento de la TCE se presentan en la Tabla II.



**Figura 8.** Posición de la interfase versus tiempo durante la solidificación.





**Figura 9.** Posición de la interfase líquida (L) y sólida (S).

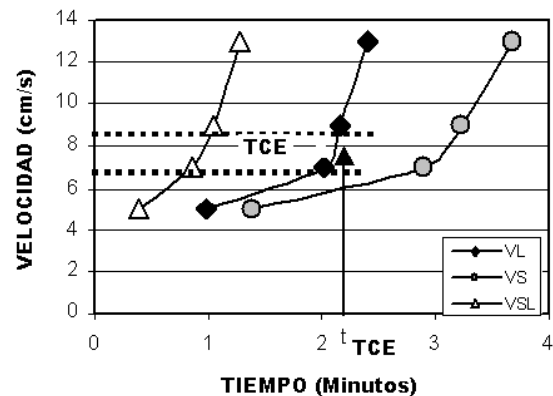
La posición de la interfase como una función de la diferencia en el tiempo para cada termocupla se utiliza para definir un parámetro que se denomina velocidad de solidificación local ( $V_{SL}$ ) por medio de la siguiente ecuación:

$$V_{SL} = \frac{V_L * V_S}{V_L - V_S} \quad (1)$$

La velocidad puede alcanzar los siguientes valores;

- i) Si  $V_L = V_S \Rightarrow V_{SL} \rightarrow \infty$
- ii) Si  $V_{SL} > 0 \Rightarrow V_L > V_S$
- iii) Si  $V_{SL} < 0 \Rightarrow V_L < V_S$
- iv) Si  $V_{SL} = 0 \Rightarrow V_L = V_S = 0$

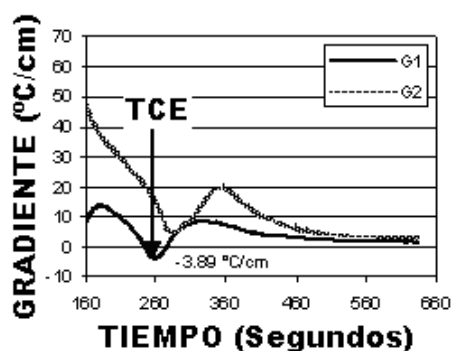
En la Tabla II la  $V_{SL}$  es negativa entre las primeras dos termocuplas en la parte inferior, lo que indica que la interfase sólida se mueve más rápido que la interfase líquida, reduciendo el tamaño de la zona pastosa. Después de esto, la interfase líquida se acelera más rápido que la sólida dando valores positivos para  $V_{SL}$ , y aumentando el tamaño de la zona pastosa. En la Figura 10 se representan las diferentes velocidades,  $V_L$  y  $V_{SL}$  obtenidas para una de las experiencias. En este caso tanto, las velocidades de las interfases líquidas y sólidas se aceleran durante y después de la TCE, dando como resultado que  $V_{SL}$  también aumenta drásticamente, dando lugar a una mayor zona pastosa. En la Tabla II los cuadros resaltados corresponden a las velocidades de liquidus obtenidos en el punto crítico de la transición columnar a equiaxial ( $V_{LC}$ ). La observación aquí es que, estos valores son casi más grandes que los obtenidos en cada experiencia, lo que indica la aceleración de la interfase liquidus en la posición de la TCE.



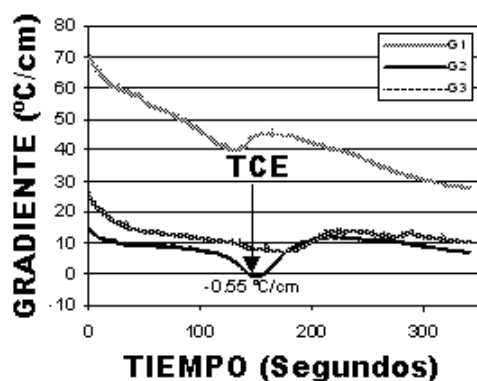
**Figura 10.**  $V_L$ ,  $V_S$  y  $V_{SL}$  versus tiempo. Experiencia #7.

### Gradientes de temperatura

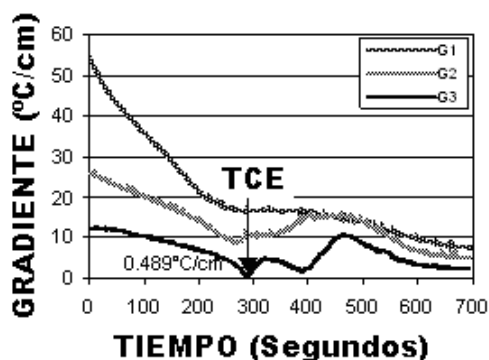
Los gradientes de temperatura,  $G$ , se calcularon para cada par de termocuplas vecinas como la diferencia de temperatura entre las lecturas de las termocuplas dividido por la distancia de separación entre las termocuplas. Los valores de los gradientes se representan gráficamente en la Figura 11 (a - c) para tres experiencias, y para cada tipo de compuesto. En todas las figuras se observa que desde el inicio de la solidificación, los gradientes disminuyen con el tiempo. El valor mínimo corresponde siempre a la posición de la TCE. Los gradientes para las experiencias # 3 y # 5 se muestran en la Figura 10 (a) y (b). Los mismos alcanzan valores negativos e iguales a  $-0,389 \text{ K/mm}$  y  $-0,055 \text{ K/mm}$ . Como se muestra en la Tabla I, los gradientes determinados en la mayoría de las experiencias son negativos. Este valor negativo es una indicación de un cambio en los perfiles de las temperaturas delante de la interfase, lo que podría estar asociado a la recalcencia debido a la nucleación masiva de los granos equiaxiales; que ya se ha informado y discutido para diferentes aleaciones [7-9, 13, 14]. El hecho de que en algunos casos, la posición de las termocuplas no se encuentre en la posición precisa donde se produce la transición, puede impedir la detección de los gradientes negativos, que se cree que se producen en todos los casos. Sin embargo, los valores siempre alcanzan un valor mínimo en esta posición que, en el caso de la Figura 10 (c) es de  $0,049 \text{ K/mm}$ . Valores de  $10 \text{ }^\circ\text{C/cm}$  a  $50 \text{ }^\circ\text{C/cm}$  se observan al comienzo de la solidificación. En la Figura 11 (c) hay un segundo gradiente mínimo alrededor de los 400 segundos, que es particularmente notable para este compuesto y que no se observa en las aleaciones binarias. Se especula que la solidificación de los materiales compuestos presenta fenómenos característicos que pueden afectar el campo de temperatura localmente, de tal manera como para producir este segundo mínimo en el perfil de gradientes.



(a)



(b)



(c)

**Figura 11.** Gradiente de temperatura versus tiempo. (a) Experiencia #3, ZA27+5vol%SiC. (b) Experiencia # 5, ZA27+8vol%SiC. (c) Experiencia # 7, ZA27+16vol%SiC.

### Modelo semi-empírico

Las partículas de cerámica son más propensas a actuar como retardante de los procesos de nucleación. Este punto de vista es apoyado por los siguientes hechos asociados a la dinámica durante y después de la TCE. Los dos parámetros fundamentales para que se produzca la transición son la velocidad de liquidus durante la transición,  $V_{LC}$ , y el gradiente de temperatura en la TCE,  $G_C$ .

En primer lugar, la  $V_{LC}$  se asocia con la cinética de nucleación de los granos equiaxiales;  $V_{LC}$  en todos los casos acelera muy rápidamente durante y después de la transición.  $G_C$  indica el grado de masividad y la gravedad de las condiciones presentes durante la nucleación equiaxial, es decir, el grado de superenfriamiento necesario para la nucleación y la recalcancia del producto del mismo proceso.

Comparando estos dos parámetros para las aleaciones ZA27 con los materiales compuestos se ve que la  $V_{LC}$  para el primero es de entre 1,5 y 1,9 mm / s y el gradiente medio medido es ligeramente negativo, pero pequeño. Por otra parte en las aleaciones reforzadas se produce un  $V_{LC}$  que es similar, mientras que el gradiente de temperatura promedio es siempre negativo. Esto es lo que indica que las condiciones necesarias para la nucleación en presencia de partículas de cerámica son más severas, pero la cinética de solidificación una vez se inicia que la transición no se ve afectada porque los valores de  $V_{LC}$  en todos los casos es similar.

Otro parámetro asociado con el proceso de nucleación es la recalcancia; comparando el valor de la recalcancia para la aleación ZA27 y sus compuestos se observa que no hay un aumento significativo de la recalcancia para los materiales compuestos. El valor de la recalcancia está asociado con la masa de aleación que nuclea y no con el número de núcleos y con la cantidad de calor que la masa fundida que lo rodea podría absorber, que a su vez está relacionado con la cantidad de sobreenfriamiento. Las mediciones de temperatura en función del tiempo muestran que la recalcancia se produce antes de que el gradiente crítico sea alcanzado.

El proceso de solidificación global está controlado y limitado por la extracción de calor de la zona de solidificación propuesta por  $Q_{crit.}$ , que es similar para todos los casos.

Por otra parte, las observaciones experimentales y las mediciones muestran que la transición se produce en los materiales compuestos cuando el gradiente de temperatura alcanza valores por debajo de 0,1 K/mm y los aumentos de velocidad de la isoterma liquidus alcanzan valores alrededor de 0,2 a 0,4 mm/s. Después de estas dos condiciones, la posición de la transición puede estar situada en cualquier etapa de la solidificación. Ambos parámetros, el gradiente y velocidad del frente de solidificación, se puede calcular utilizando técnicas numéricas [8]. Mediante la aplicación de las condiciones anteriores para la TCE en materiales compuestos de matriz polimérica, las posiciones de la TCE predichas para ocho experiencias se presentan en la Tabla III. Como se puede observar la concordancia entre el modelo y los resultados experimentales es razonablemente buena. La mayor diferencia es inferior al 10%.

**Tabla III.** Posiciones de la TCE predichas y medidas para diferentes compuestos.

#	Aleación y compuesto	TCE <sub>PREDICHA</sub> (mm)	TCE <sub>MEDIDA</sub> (mm)	Error Relativo (%)
1	Zn-27wt.% Al (ZA27)	91	86	5.49
2	Zn-27wt.% Al (ZA27)	47	45	4.25
3	ZA27+5vol% SiC	52	47	9.61
4	ZA27+5vol% SiC	69	65	5.79
5	ZA27+8vol% SiC	50	47	6
6	ZA27+8vol% SiC	46	42	8.69
7	ZA27+16vol% SiC	57	53	7.01
8	ZA27+16vol% SiC	45	42	6.66



#### IV. CONCLUSIONES

Los principales resultados obtenidos en la presente investigación se pueden resumir como sigue:

- 1) La solidificación direccional de compuestos de matriz metálica se realizó y durante todo el proceso de solidificación se midieron las temperaturas en las fases líquida y sólida.
- 2) Para los tres tipos de compuestos se obtuvo la transición columnar a equiaxial y los valores de los gradientes de temperatura que se calcularon, alcanzaron los valores mínimos durante la transición, y en la mayoría de los casos se obtuvieron valores negativos.
- 3) En ZA27+16%volSiC hay un segundo gradiente mínimo después de la transición, lo que indica la importancia y la complejidad del tipo de solidificación de materiales compuestos con interés tecnológico.
- 4) En el material compuesto de matriz metálica se informa que un aumento en la velocidad de enfriamiento en el líquido aumenta la longitud de la zona columnar.
- 5) En la TCE, las velocidades interfase son altas entre 0,07 mm/s a 0,44 mm/s, dependiendo de la experiencia.
- 6) La recalescencia se detecta y se mide durante la TCE y es del orden de 3,5 °C a 1,1 °C.
- 7) La transición de estructura columnar-a-equiaxial no es abrupta, pero se produce en una zona de 1 cm o más. Los mismos resultados se obtuvieron para las aleaciones zinc-aluminio.
- 8) La presencia de partículas de cerámica en las aleaciones ZA27 afecta a las condiciones termodinámicas locales y a la cinética de nucleación, produciendo una microestructura más fina.
- 9) La posición de la transición de estructura columnar a equiaxial en materiales compuestos se predice dentro de un error del 10%.

#### V. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue parcialmente financiado por el (CONICET) y por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT-2011-1378).

#### Referencias

- 1 - Auras, R., Schvezov, C.E., Wear behavior, microstructure, and dimensional stability of as-cast zinc-aluminum/SiC (metal matrix composites) alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35, 1579-1590, (2004).
- 2 - Hunt, J.D., Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic, *Mater. Sci. Eng.*, 65, 75-83, (1984).
- 3 - Mahapatra, R.B., Weinberg, F., The columnar to equiaxed transition in Tin-Lead alloys, *Metall. Trans. B*, 18, 425-432, (1987).

- 4 - Ziv, I., Weinberg, F., The columnar-to-equiaxed transition in Al3PctCu, *Metall. Trans. B*, 20, 731-734, (1989).
- 5 - Gandin, Ch.-A., Experimental study of the transition from constrained to unconstrained growth during directional solidification, *ISIJ International*, 40 971-979, (2000).
- 6 - Gandin, Ch. A., From constrained to unconstrained growth during directional solidification, *Acta Materialia*, 48, 2483-2501, (2000).
- 7 - Ares, A.E., Schvezov, C.E., Solidification parameters during columnar-to-equiaxed transition in Lead-Tin alloys, *Metallurgical and Materials Transactions*, 31A, 1611-1625, (2000).
- 8 - Ares, A.E., Gueijman, S.F., Schvezov, C.E., Semi-empirical modeling for columnar and equiaxed growth of alloys, *J. Crystal Growth*, 241 235-240, (2002).
- 9 - Ares, A.E., Gueijman, S.F., Caram, R., Schvezov, C.E., Analysis of solidification parameters during solidification of lead and aluminum base alloys, *J. Cryst. Growth*, 275, 319-325, (2005).
- 10 - Reinhart, G., Manginck-Noël, N., Nguyen-Thi, H., Schenk, T., Gastaldi, J., Billia, B., Pino, P., Härtwig, J., Baruchel, J., Investigation of columnar-equiaxed transition and equiaxed growth of Aluminium based alloys by x-ray radiography, *Materials Science and Engineering A*, 384, 413-414, (2005).
- 11 - Yasuda, H., Ohnaka, I., Sugiyama, A., Nagira, T., Tsukihara, N., Kawasaki, K., Umetani, K., Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes – XI, Edited by Charles-André Gandin and Michel Bellet, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 375-382, (2006).
- 12 - Spittle, J.E., Columnar to equiaxed grain transition in as solidified alloys, *International Materials Reviews*, 51, 247-269, (2006).
- 13 - Ares, A. E., Schvezov, C. E., Influence of solidification thermal parameters on the columnar-to-equiaxed transition of aluminum-zinc and zinc-aluminum alloys, *Metall. Mater. Trans.*, 38A, 1485-1499, (2007).
- 14 - Gueijman, S. F., Schvezov, C. E., Ares, A. E., Directional Solidification and Characterization of Zn-Al and Zn-Ag Diluted Alloys, *Materials Transactions*, 51, 1851-1870, (2010).
- 15 - Speyer, R. F., Thermal Analysis of Materials, Marcel Dekker Editor, New York, 30-109, (1994).
- 16 - Zhu, Y.T., Devletian, J.H., Application of Differential Thermal Analysis to Solid-Solid Transitions in Phase Diagram; *Journal of Phase Equilibria*, 15, 37-41, (1994).

- 17 - Moffatt, W.J., Handbook of Binary Phase Diagrams, Published by General Electric Company Corporate Research and Development Technology Marketing Operation, New York, 259, 419, 437, 391, (1984).
- 18 - G.F. Vander Voort in: Metallography Principles and Practice, ed. ASM International (New York, 2000) 528-761.
- 19 - E112-96el: ASTM Standards, ASTM, Philadelphia, PA 1988, vol. 03.01, 297-322.
- 20 - E562-02: ASTM Standards, ASTM, Philadelphia, PA 1989, vol. 03.01, 612-17.
- 21 - Underwood, E.E.: in Quantitative Microscopy, ed. R.T. de Hoff and F.N. Rhines, eds., Mc Graw-Hill Book Co., New York, NY, 1968, p.p. 76-101, and 149-99.
- 22 - Lo, S., Dionea, Sahoo, M., Hawthorne, H., Journal of Materials Science, 27, 5681-5691, (1992).
- 23 - Karni, N., Barkay, G. B., Bamberger, M., Journal of Materials Science Letters, 13, 541-544, (1994).